



DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIERE DE BREVETS (PCT)

(51) Classification internationale des brevets ⁶ : C08K 3/04, 5/00, 5/3435	A1	(11) Numéro de publication internationale: WO 96/28503 (43) Date de publication internationale: 19 septembre 1996 (19.09.96)
<p>(21) Numéro de la demande internationale: PCT/FR96/00359</p> <p>(22) Date de dépôt international: 7 mars 1996 (07.03.96)</p> <p>(30) Données relatives à la priorité: 95/03158 10 mars 1995 (10.03.95) FR</p> <p>(71) Déposant (pour tous les Etats désignés sauf US): NYLTECH FRANCE [FR/FR]; Avenue Ramboz, F-69192 Saint-Fons (FR).</p> <p>(72) Inventeur; et (75) Inventeur/Déposant (US seulement): BERLIET, Jérôme [FR/FR]; 12, rue Professeur-Renaut, F-69008 Lyon (FR).</p> <p>(74) Mandataire: ESSON, Jean-Pierre; Rhône Poulenc Chimie, Direction de la Propriété Industrielle, Crit-Carières, Boite postale 62, F-69192 Saint-Fons Cédex (FR).</p>		<p>(81) Etats désignés: AL, AM, AU, BB, BG, BR, CA, CN, CZ, EE, FI, GE, HU, IS, JP, KG, KP, KR, LK, LR, LT, LV, MD, MG, MK, MN, MX, NO, NZ, PL, RO, SG, SI, SK, TR, TT, UA, US, UZ, VN, brevet ARIPO (KE, LS, MW, SD, SZ, UG), brevet eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, ML, MR, NE, SN, TD, TG).</p> <p>Publiée <i>Avec rapport de recherche internationale.</i></p>
<p>(54) Title: HIGHLY LIGHT-STABLE POLYAMIDE COMPOSITION</p> <p>(54) Titre: COMPOSITION A BASE DE POLYAMIDE A STABILITE LUMIERE ELEVEE</p> <p>(57) Abstract</p> <p>A polyamide composition used for making moulded articles that are highly light and/or weather resistant is disclosed. In particular, the composition includes a semi-crystalline polyamide thermoplastic matrix, a black pigment and optionally reinforcing fillers. Said composition is characterised in that it includes heat-stabilising additives combined with a black pigment consisting of at least one inorganic black pigment, and with at least one additive that reduces the effects of radiation on the decomposition of the polymeric matrix. The properties of such compositions have an improved light- and/or weather-stability that may be comparable to that of polyester.</p> <p>(57) Abrégé</p> <p>La présente invention concerne une composition à base de polyamide utilisée pour la fabrication de pièces moulées présentant une résistance élevée à l'agression par la lumière et/ou les intempéries. L'invention concerne plus particulièrement des compositions comprenant une matrice thermoplastique à base de polyamide semi-cristallin, un pigment noir et éventuellement des charges de renforcement. Cette composition se caractérise par la présence d'additifs thermiquement stabilisants, en association avec un pigment noir constitué par au moins un pigment noir d'origine minérale, et avec au moins des additifs diminuant l'effet des rayonnements sur la dégradation de la matrice polymérique. Les compositions de l'invention présentent une stabilité améliorée de ses propriétés sous l'effet de la lumière et/ou des intempéries par exemple voisine de celle du polyester.</p>		

UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publiant des demandes internationales en vertu du PCT.

AT	Arménie	GB	Royaume-Uni	MW	Malawi
AT	Autriche	GE	Géorgie	MX	Mexique
AU	Australie	GN	Guinée	NE	Niger
BB	Barbade	GR	Grèce	NL	Pays-Bas
BE	Belgique	HU	Hongrie	NO	Norvège
BF	Burkina Faso	IE	Irlande	NZ	Nouvelle-Zélande
BG	Bulgarie	IT	Italie	PL	Pologne
BJ	Bénin	JP	Japon	PT	Portugal
BR	Brésil	KE	Kenya	RO	Roumanie
BY	Bélarus	KG	Kirghizistan	RU	Fédération de Russie
CA	Canada	KP	République populaire démocratique de Corée	SD	Soudan
CF	République centrafricaine	KR	République de Corée	SE	Suède
CG	Congo	KZ	Kazakhstan	SG	Singapour
CH	Suisse	LJ	Liechtenstein	SI	Slovénie
CI	Côte d'Ivoire	LK	Sri Lanka	SK	Slovaquie
CM	Cameroun	LR	Libéria	SN	Sénégal
CN	Chine	LT	Lituanie	SZ	Swaziland
CS	Tchécoslovaquie	LU	Luxembourg	TD	Tchad
CZ	République tchèque	LV	Lettonie	TG	Togo
DE	Allemagne	MC	Monaco	TJ	Tadjikistan
DK	Danemark	MD	République de Moldova	TT	Trinité-et-Tobago
EE	Estonie	MG	Madagascar	UA	Ukraine
ES	Espagne	ML	Mali	UG	Ouganda
FI	Finlande	MN	Mongolie	US	Etats-Unis d'Amérique
FR	France	MR	Mauritanie	UZ	Ouzbékistan
GA	Gabon			VN	Viet Nam

COMPOSITION A BASE DE POLYAMIDE A STABILITE LUMIERE ELEVEE

La présente invention concerne une composition à base de polyamide présentant
5 une stabilité à la lumière élevée.

Elle concerne plus particulièrement une composition à base de polyamide
comprenant un pigment noir.

Les compositions à base de matière thermoplastique comprenant ou non des
charges de renforcement sont utilisées pour la fabrication de pièces moulées diverses
10 telles que pièces pour les connections électriques, pièces de moteur thermique tel que
les moteurs de véhicules automobiles, pièces diverses fixées sur le corps de différents
appareils ou faisant partie de celui-ci. A titre d'exemple, on peut citer les tableaux de
commande de différents appareils électroménagers, ou des éléments fixés dans
l'habitacle d'un véhicule ou sur la carrosserie de celui-ci. Ainsi, les coquilles de
15 rétroviseur, les poignées, ou les éléments du tableau de bord peuvent être réalisés par
moulage d'une composition à base de matière thermoplastique.

Parmi les matières thermoplastiques, les polyamides sont utilisés pour la
réalisation de pièces requérant des propriétés mécaniques et/ou une tenue en
température élevées.

20 Il est demandé, pour les pièces qui sont exposées en permanence à la lumière
et/ou aux intempéries, une résistance du matériau à ces deux éléments, c'est-à-dire une
conservation des propriétés du matériau après exposition à la lumière et/ou aux
intempéries.

Parmi les matières thermoplastiques, les polyamides ont une résistance à
25 l'agression par la lumière et/ou les intempéries plus faibles que le polyester
thermoplastique par exemple.

Un des objets de la présente invention est de proposer une composition
polyamide présentant une stabilité améliorée de ses propriétés sous l'effet de la lumière
et/ou des intempéries par exemple voisine de celle du polyester.

30 A cet effet, l'invention propose une composition comprenant une matrice
thermoplastique à base de polyamide semi-cristallin, comprenant un pigment noir et
éventuellement des charges de renforcement. Cette composition se caractérise par la
présence d'additifs thermiquement stabilisants, en association avec un pigment noir
constitué par au moins un pigment noir d'origine minérale, et avec au moins des additifs
35 diminuant l'effet des rayonnements sur la dégradation de la matrice polymérique

Les additifs diminuant l'effet des rayonnements sur la dégradation de la matrice
polymérique comprennent des composés antioxydants, et/ou des composés appelés
anti-UV ou absorbant les rayonnements tels que les rayons U.V.

Ces additifs sont par exemple décrits dans l'ouvrage intitulé "Oxidation, Inhibition in Organic Materials" édités par Jan Pospisil et Peter P. Klemchuk (1990), ou dans la demande de brevet européen n° 0 610 155.

5 A titre d'exemple, on peut citer comme composés antioxydants convenables pour l'invention, les monophénols substitués ou non par des groupements alcoyles tels que le 2,6-di-tert-butyl-4-méthylphénol ou analogues ; les hydroquinones substituées ou non par des groupements alcoyles telles que la 2,6-di-tert-butyl-4-méthoxyphénol ; les thiophényléthers hydroxylés tels que le 2,2'-thiobis(6-tert-butyl-4-méthylphénol) ; les bisphénols substitués ou non par des groupements alcoyles tels que 2,2'-méthylène-
10 bis(6-tert-butyl-4 méthylphénol) ; les composés du benzène tels que le 1,3,5-tri-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl)-2,4,6-triméthylbenzène ; les aminophénols acylés ; les amines encombrées telles que la N,N'-di-isopropyl-p-phénylènediamine, phénothiazine, 1,4-benzothiazine ou analogue.

15 On peut également utiliser des antioxydants appelés "secondaires" tels que les phosphites, phosphonites aromatiques ou aliphatiques, les sels alcalins d'acide phénylphosphonique ou d'acide hypophosphoreux.

Comme composés stabilisants lumière ou absorbants des rayons UV, on peut citer, à titre d'exemples, les 2-(2'-hydroxyphényl)benzotriazoles comme le 2-(2'-hydroxy-5'-méthylphényl)benzotriazole ou analogue ; les 2-hydroxy-benzophénones comme la
20 3,3'-méthylène-bis(2-hydroxy-4-méthoxybenzophénone) ; les esters d'acides benzoïques substitués ou non tels que le bis(4-tert-butylbenzoyl)résorcinol ; les acrylates ; les amines encombrées stériquement ; les diamides d'acide oxalique, les hydroxyphényl-s-triazine ; les composés du nickel tels que les complexes du nickel avec le 2,2'-thio-bis-4-(1,1,3,3-tétraméthylbutyl)-phénol.

25 Quand un de ces additifs est présent dans la composition, sa concentration pondérale est comprise entre 0,05 % et 5 % environ, par rapport à la composition totale.

Dans le cas où ces deux catégories de composés sont présents, ce qui représente un mode de réalisation préféré de l'invention, la concentration pondérale totale en ces composés est comprise entre 0,10 % et 5 % environ par rapport à la composition totale

30 Selon une autre caractéristique de l'invention, la composition peut comprendre un additif diminuant la vitesse de cristallisation du polymère constituant la matrice, et plus particulièrement du polyamide. Cet additif permet d'améliorer l'état de surface de la pièce moulée, et également d'améliorer l'aspect de surface de la pièce après l'exposition aux rayonnements tels que la lumière et/ou aux intempéries.

35 Les composés diminuant la vitesse de cristallisation convenables pour l'invention sont choisis dans le groupe comprenant les polymères amorphes, les polymères semi-cristallins présentant une température de cristallisation inférieure à celle du polyamide formant la matrice de la composition. Ces deux types de polymères ont également la

propriété d'être compatibles avec le polyamide formant la matrice de la composition, c'est-à-dire pouvant être mélangés avec ledit polyamide sans risque de séparation de phases.

5 Les composés diminuant la cristallisation peuvent également être choisis parmi les produits de condensation de l'aniline avec le nitrobenzène ou les polyols, tels que le glycol ou les polyglycols.

Selon une caractéristique préférée de l'invention, le composé diminuant la vitesse de cristallisation est un produit de condensation de l'aniline avec le nitrobenzène, et plus particulièrement de la nigrosine ou ses dérivés tels que le chlorhydrate de nigrosine.

10 Selon une caractéristique de l'invention, la concentration massique en pigment noir d'origine minérale est au moins égale à 0,05 % environ de la composition totale, de préférence comprise entre 0,1 % et 2 % environ.

Les stabilisants thermiques sont ceux usuellement utilisés dans le domaine des polyamides, tels que les associations métal/halogène comme le système iodure de cuivre, iodure de potassium, par exemple. Ces composés sont présents à une
15 concentration pondérale comprise entre 0,03 % et 1 % du poids total de la composition.

Quand l'additif diminuant la vitesse de cristallisation est de la nigrosine ou un de ses dérivés, la concentration pondérale totale en nigrosine et en pigment noir d'origine minérale est avantageusement au moins égale à 0,10 % de la composition totale,
20 avantageusement comprise entre 0,15 et 0,5 % environ.

Dans les autres cas, l'additif diminuant la vitesse de cristallisation est présent selon une concentration pondérale au moins égale à 0,5 % et avantageusement comprise entre 1 % et 10 % de la composition totale.

Les compositions de l'invention peuvent également comprendre d'autres pigments
25 pour obtenir des compositions de couleurs différentes, notamment des pigments blancs pour la réalisation de pièces de couleur grise.

Les compositions de l'invention peuvent comprendre une charge de renforcement constituée par des fibres minérales telles que des fibres de verre, fibres de carbone et/ou des fibres organiques telles que des fibres en polymère thermostable comme des
30 fibres en poly(p-phénylène téréphtalamide), par exemple ou par des particules minérales telles que du kaolin, du talc ou du mica. Elles peuvent comprendre un mélange de celles-ci.

La composition de l'invention présente un aspect de surface très bon, c'est-à-dire que les charges et les pigments n'apparaissent pas en surface de la pièce.

35 La concentration pondérale en charge de renforcement peut être élevée et notamment supérieure à 10 % en poids par rapport au poids de la composition totale.

La composition peut également comprendre d'autres additifs usuellement utilisés pour la fabrication de compositions polyamides destinées à être moulées. Ainsi, on peut

citer les lubrifiants, ignifugeants, plastifiants, agents nucléants, agent d'amélioration de la résilience ou autres additifs conventionnels.

Par polyamide semi-cristallin convenable pour l'invention comme matrice de la composition on entend les polymères obtenus par action de polycondensation de diacides carboxyliques aliphatiques saturés ayant de 6 à 12 atomes de carbone tels que, par exemple l'acide adipique, acide azélaïque, acide sébacique, acide dodécanoïque ou un mélange de ceux-ci avec des diamines biprimaires de préférence aliphatiques saturées linéaires ou ramifiées ayant de 4 à 12 atomes de carbone telles que, par exemple l'hexaméthylène diamine, la triméthylhexaméthylène diamine, la tétraméthylène diamine, la m-xylène diamine ou un mélange de celles-ci ; les polyamides obtenus soit par homopolycondensation directe d'acide ω -aminoalcanoïque comportant une chaîne hydrocarbonée ayant de 4 à 12 atomes de carbone, soit par ouverture hydrolytique et polymérisation des lactames dérivés de ces acides ; les copolyamides obtenus à partir des monomères de départ des polyamides précités, le composant acide de ces copolyamides pouvant consister en outre en partie en acide téréphtalique et/ou en acide isophtalique ; et les mélanges de ces polyamides ou leurs copolymères.

A titre d'illustration des polyamides obtenus par polycondensation de diacides et de diamines, on citera par exemple :

- le Nylon 4,6 (polymère de tétraméthylènediamine et d'acide adipique),
- le Nylon 6,6 (polymère d'hexaméthylènediamine et d'acide adipique),
- le Nylon 6,9 (polymère d'hexaméthylènediamine et d'acide azélaïque),
- le Nylon 6,10 (polymère d'hexaméthylènediamine et d'acide sébacique),
- le Nylon 6,12 (polymère d'hexaméthylènediamine et d'acide dodécanedioïque).

A titre d'illustration des polyamides obtenus par homopolycondensation qui peuvent convenir, on citera :

- le Nylon 4 (polymère d'acide amino-4 butanoïque ou de γ -butyrolactame),
- le Nylon 5 (polymère d'acide amino-5 pentanoïque ou de δ -amylolactame),
- le Nylon 6 (polymère d' ϵ -caprolactame),
- le Nylon 7 (polymère d'acide amino-7 heptanoïque),
- le Nylon 8 (polymère de capryllactame),
- le Nylon 9 (polymère d'acide amino-9 nonanoïque),
- le Nylon 10 (polymère d'acide amino-10 décanoïque),
- le Nylon 11 (polymère d'acide amino-11 undécanoïque),
- le Nylon 12 (polymère d'acide amino-12 dodécanoïque ou de lauryllactame).

A titre d'illustration des copolyamides, on citera par exemple :

- le Nylon 6,6/6,10 (copolymère d'hexaméthylènediamine, d'acide adipique et d'acide sébacique),

- le Nylon 6,6/6 (copolymère d'hexaméthylènediamine, d'acide adipique et de caprolactame).

Les polyamides préférés de l'invention sont les polyamides 6.6, les polyamides 6 et les copolyamides 66/6.

5 Les compositions de l'invention sont obtenues par les procédés classiques de mélange des différents additifs, soit par mélange en milieu fondu dans un mélangeur, soit par passage dans une extrudeuse mono ou double vis.

La composition ainsi obtenue, également appelée compound, est produite avantageusement sous forme de granulés obtenus par découpe d'un ou plusieurs joncs
10 formés en sortie d'extrudeuse.

Selon un mode de réalisation de l'invention, au moins une partie des pigments et des additifs est ajoutée dans le polyamide sous forme d'un mélange-maître dont la matrice est un polyamide de même nature que celui de la composition ou différent, et dans lequel les pigments et/ou les additifs sont présents à une concentration élevée
15 pouvant aller jusqu'à 50 % en poids. Ce procédé permet une meilleure dispersion des additifs et pigments dans la composition.

Les pièces moulées sont obtenues par mise en forme du compound par les techniques habituelles de moulage telles que moulage par injection, injection soufflage, injection gaz, injection compression, injection multimatériaux ou analogue.

20 Les propriétés des compositions sont déterminées par les méthodes suivantes :

- Indice de viscosité : cet indice est mesuré sur une solution de polymère contenant 0,5g de polymère dissous dans 100ml d'un solvant acide formique / eau (90 / 10) à une température de 25°C selon la Norme ISO 307/1984/015.

- Température de cristallisation au refroidissement : détermination par la méthode D.S.C. selon la Norme ISO 1218, pendant le refroidissement du polymère préalablement fondu .
25

- Résilience : Déterminée par la mesure de la résistance au choc Charpy "lisses" selon la Norme ISO 179/1eU.

- Aspect de surface des pièces moulées : cet aspect est apprécié par estimation visuelle et comparaison avec un témoin de surface bonne formant référence. Pour cette
30 appréciation on réalise une pièce d'aspect type "carter" par injection lente.

- Stabilité vis-à-vis de l'exposition aux rayonnements UV (Xénotest) : cette stabilité est mesurée par utilisation des appareils d'insolation artificielle : XENOTEST ou WEATHER-O-METER ATLAS CI35. La résistance de la couleur est évaluée par rapport
35 à l'échelle des gris, conformément à la Norme française NF G 07-011. La durée de l'essai est définie par rapport à une échelle des bleus comprenant plusieurs échantillons conformément à la norme française NF G07-012.

Pendant chaque cycle, l'échantillon est arrosé par de l'eau pendant 3min. toutes les 20min., la durée d'arrosage étant portée à 23min. toutes les 6 heures. L'échantillon est éclairé pendant 21 heures puis non exposé à la lumière pendant 3 heures. Ce mode opératoire est mis en oeuvre avec le WEATHER-O-METER.

- 5 Les exemples donnés ci-dessous uniquement à titre indicatif illustreront l'invention et les avantages de celle-ci.

Dans les exemples ci-dessous les concentrations sont exprimées en pourcentage en poids du composé par rapport au poids total de la composition, sauf indication contraire.

- 10 Les compositions sont obtenues par alimentation dans une extrudeuse double vis d'un polyamide sous forme de granulés, et des différents additifs constituant la composition à fabriquer. Les conditions de mélange sont celles habituellement utilisées pour la fabrication des compounds à base de polyamide.

- 15 Généralement, les pigments sont alimentés sous forme d'un ou plusieurs mélanges-maître, c'est-à-dire de composition à base polyamide comprenant une concentration élevée en pigment. Ce mode d'introduction des pigments est uniquement un mode préféré.

Par ailleurs, ces mélanges-maître peuvent également contenir d'autres additifs tels que les stabilisants chaleurs, les lubrifiants ou analogue.

- 20 Les différents composants utilisés dans les essais ci-dessous sont :

- copolyamide 66/6 selon un rapport 90/10
- fibres de verre
- KI
- Cul

25

- noir minéral :
 - . noir Monarch commercialisé par la Société CABOTT

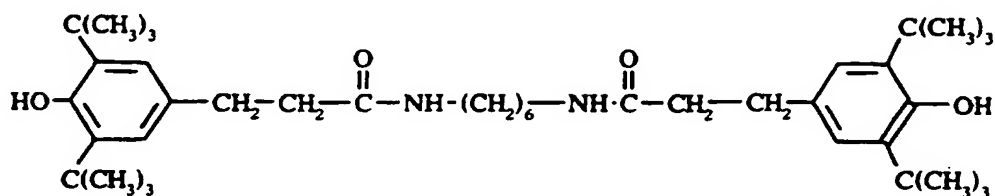
30

- Retardateur de cristallisation :
 - . PA 6 (exemple 10)
 - . Oisol black N (nigrosine BASE) commercialisée par la Société BAYER (exemples 7 et 9)
 - . Noir Spirit BB (chlorhydrate de nigrosine) commercialisé par la Société SIMPSON (autres exemples)

- antioxydant :

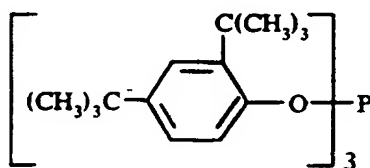
. Irganox 1098 (commercialisé par la Société CIBA-GEIGY)
(exemples 1, 2, 3, 5, 10)

5

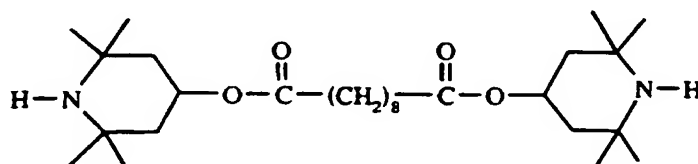


. Irgafox 168 (commercialisé par la Société CIBA-GEIGY) (exemple 6)

10

- stabilisant lumière :

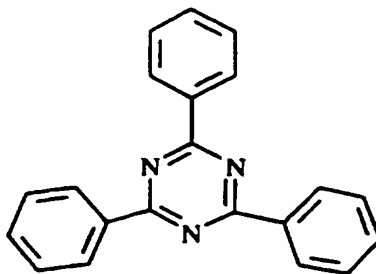
- TINUVIN 770 (commercialisé par la Société CIBA-GEIGY)
(exemples 1, 2, 3, 4)



15

- TINUVIN 1577 (commercialisé par la Société CIBA-GEIGY)
(exemple 10, en mélange avec TINUVIN 770 dans un rapport
1577/770 de 1/2)

20



- **stabilisants mixtes :**

- Tinuvin B 1166 FF (commercialisé par la Société CIBA-GEIGY)

(examples 7, 8, 9)

5	mélange de :	Irganox 1098	25 %
	:	Irgafox 168	25 %
	:	Tinuvin 770	50 %

Les granulés de chaque composition ont été moulés pour réaliser d'une part des éprouvettes sur lesquelles ont été mesurées les propriétés mécaniques et de la résistance aux rayons UV, et d'autre part des pièces pour apprécier l'état de surface.

Les compositions conformes à l'invention et leurs propriétés sont rassemblées dans le tableau 1 ci-dessous :

L'exemple 10 comprend également un pigment blanc composé par du TiO_2 avec une concentration de 0,095% en poids. La composition a une couleur grise.

TABLEAU 1

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Polyamide	68,37	78,13	78,36	78,70	68,79	68,79	68,26	78,40	77,33	63,65
Fibres de verre	30	20	20	30	30	30	30	20	30	30
Stabilisants Cul	0,044	0,05	0,05	0,044	0,044	0,044	0,028	0,05	0,044	0,044
thermiques KI	0,24	0,27	0,27	0,239	0,239	0,239	0,015	0,27	0,236	0,236
Lubrifiant	0,41	0,47	0,47	0,408	0,408	0,408	0,172	0,31	0,27	0,27
Antioxydants	0,109	0,125	0,125	--	0,109	0,109	--	--	--	0,109
Stabilisant lumière	0,218	0,25	0,25	0,218	--	--	0,5	0,5	0,436	0,327
Pigment noir minéral	0,409	0,468	0,234	0,204	0,204	0,204	0,129	0,233	0,202	0,179
Retardateur de cristallisation	0,204	0,234	0,234	0,204	0,204	0,204	0,129	0,233	0,202	5
Vieillessement après 6 cycles	4 / 5	4 / 5	4	4	4	4	4 / 5	4 / 5	4	4
Aspect de surface	=	+ 1	+ 2	=	=	=	=	=	=	=
Choc Charpy "Lisses" kJ / m ²	77,9	44,8	53,7	77,1	78,2	80,4	64,3	41,3	69	-

Des essais de tenue au vieillissement UV ont été réalisés avec des compositions commerciales à base de matrice polytéréphtalate de butylèneglycol.

Ainsi, la composition commercialisée par la Société AKZO sous le nom de "ARNITE TV 4460 K" en coloration grise a la notation 4 / 5 après 6 cycles de
5 vieillissement.

De même la composition T 29000 V 30 commercialisée par la Société Rhône-Poulenc Chimie a la notation 4 / 5 après 6 cycles de vieillissement.

Ces essais démontrent que les compositions conformes à l'invention comprenant comme matrice thermoplastique, un polyamide, ont une résistance à l'exposition de
10 lumière du même ordre de grandeur et même équivalente à celle des compositions à matrice polyester.

REVENDECATIONS

- 1.- Composition comprenant une matrice thermoplastique à base de polyamide semi-cristallin, des stabilisants thermiques, des pigments dont au moins un pigment noir, caractérisée en ce que le pigment noir comprend au moins un pigment noir d'origine minérale, et en ce qu'elle comprend au moins un composé diminuant l'effet de la lumière et/ou des rayons U.V. sur la dégradation de la matière polymérique formant la matrice de la composition, et un composé diminuant la vitesse de cristallisation de la matrice thermoplastique.
- 2.- Composition selon la revendication 1, caractérisée en ce que le composé diminuant l'effet de la lumière et/ou des rayons U.V. est choisi dans le groupe comprenant les composés antioxydants, les composés absorbants la lumière et/ou les rayons U.V., et leurs associations.
- 3.- Composition selon la revendication 1 ou 2, caractérisée en ce que la concentration en pigment noir d'origine minérale est au moins égale à 0,05 % en poids de la composition totale, de préférence comprise entre 0,1 et 2 %.
- 4.- Composition selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisée en ce que la concentration en composé diminuant l'effet de la lumière et/ou des rayons U.V. est comprise entre 0,05 % et 5 % en poids de la composition totale.
- 5.- Composition selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisée en ce que la concentration en composé diminuant l'effet de la lumière et/ou des rayons U.V., quand il est constitué par une association d'au moins un composé antioxydant et d'au moins un composé absorbant, est comprise entre 0,10 et 5 % en poids de la composition totale.
- 6.- Composition selon l'une des revendications 2 à 5, caractérisée en ce que les composés antioxydants sont choisis dans le groupe comprenant les composés phénoliques stériquement encombrés, les amines aromatiques, les composés phosphites, phosphonites d'alkyles.

7.- Composition selon l'une des revendications 2 à 6, caractérisée en ce que les composés absorbants la lumière et/ou les rayons U.V. sont choisis dans le groupe comprenant les composés du benzotriazole, 2-hydroxy-benzophénones, acrylates, esters d'acide benzoïque substitués ou non, les amines stériquement encombrés, les complexes du nickel, les diamides d'acide oxalique.

8.- Composition selon l'une des revendications 1 à 7, caractérisée en ce que le composé diminuant la vitesse de cristallisation est choisi dans le groupe comprenant les polyols, les produits de condensation de l'aniline avec le nitrobenzène, les polymères compatibles avec le polymère formant la matrice de la composition et qui soit sont amorphes, soit ont une température de cristallisation inférieure à celle du polymère formant la matrice, ou leurs associations.

9.- Composition selon la revendication 8, caractérisée en ce que les produits de condensation de l'aniline avec le nitrobenzène sont la nigrosine ou ses dérivés tels que le chlorhydrate de nigrosine.

10.- Composition selon la revendication 8 ou 9, caractérisée en ce que la concentration pondérale en composé diminuant la vitesse de cristallisation quand il est constitué par un produit de condensation de l'aniline avec le nitrobenzène est au moins égale à 0,10% de la composition totale, de préférence comprise entre 0,15 et 0,50% .

11.- Composition selon la revendication 8, caractérisée en ce que la concentration pondérale en composé diminuant la vitesse de cristallisation quand il n'est pas constitué par un produit de condensation de l'aniline avec le nitrobenzène, est au moins égale à 0,5% de la composition totale, de préférence entre 1 et 10%.

12.- Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle comprend des charges de renforcement choisies dans le groupe comprenant : des fibres de verre, fibres de carbone, fibres en polymère thermostable, du kaolin, du talc, du mica.

13.- Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce que le polyamide est choisi dans le groupe comprenant le PA 66 ; PA 6 ; PA 4-6 et leurs copolymères.

14.- Articles obtenus par moulage d'une composition selon l'une des revendications précédentes.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

 Int. Application No
 PCT/FR 96/00359

 A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 IPC 6 C08K3/04 C08K5/00 C08K5/3435

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

 Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
 IPC 6 C08K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	US,A,4 839 405 (SPEELMAN DAVID J ET AL) 13 June 1989 see column 2, line 64 - column 13, line 64 see column 15, line 22 - column 16, line 7 ---	1-15
Y	EP,A,0 610 155 (CIBA-GEIGY) 10 August 1994 cited in the application see the whole document ---	1-15
Y	EP,A,0 052 944 (DU PONT) 2 June 1982 see the whole document ---	1-15
Y	US,A,2 868 757 (N.K. JELINGER ET AL) 13 January 1959 see column 4, paragraph 3; claims ---	1
Y	US,A,4 391 943 (H.A. SCHEETZ) 5 July 1983 see the whole document ---	1
	--- -/--	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- *&* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

30 May 1996

Date of mailing of the international search report

02.07.96

Name and mailing address of the ISA

 European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
 Fax: (+ 31-70) 340-3016

Authorized officer

Leroy, A

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int onal Application No
PCT/FR 96/00359

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	LU,A,46 741 (MONSANTO) 11 February 1965 see the whole document -----	1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/FR 96/00359

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US-A-4839405	13-06-89	NONE	
EP-A-0610155	10-08-94	CA-A- 2114751 JP-A- 6256650	05-08-94 13-09-94
EP-A-0052944	02-06-82	CA-A- 1171574 JP-C- 1316273 JP-A- 57115454 JP-B- 60043379 US-A- 4391936	24-07-84 15-05-86 17-07-82 27-09-85 05-07-83
US-A-2868757	13-01-59	NONE	
US-A-4391943	05-07-83	NONE	
LU-A-46741	11-02-65	BE-A- 651716 CH-A- 430037 DE-B- 1292307 FR-A- 1405662 GB-A- 1016466 NL-A- 6409043 US-A- 3324072	12-02-65 17-11-65 15-02-65 06-06-67

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

De: = Internationale No
PCT/FR 96/00359

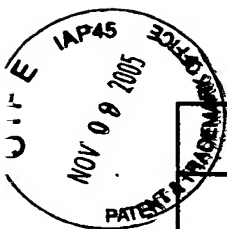
A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE CIB 6 C08K3/04 C08K5/00 C08K5/3435		
Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB		
B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement) CIB 6 C08K		
Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche		
Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés)		
C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
Y	US,A,4 839 405 (SPEELMAN DAVID J ET AL) 13 Juin 1989 voir colonne 2, ligne 64 - colonne 13, ligne 64 voir colonne 15, ligne 22 - colonne 16, ligne 7 ---	1-15
Y	EP,A,0 610 155 (CIBA-GEIGY) 10 Août 1994 cité dans la demande voir le document en entier ---	1-15
Y	EP,A,0 052 944 (DU PONT) 2 Juin 1982 voir le document en entier ---	1-15
Y	US,A,2 868 757 (N.K. JELINGER ET AL) 13 Janvier 1959 voir colonne 4, alinéa 3; revendications ---	1
-/-		
<div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <input checked="" type="checkbox"/> Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents <input checked="" type="checkbox"/> Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe </div>		
* Catégories spéciales de documents cités:		
<div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <div style="width: 45%;"> <p>"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent</p> <p>"E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date</p> <p>"L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)</p> <p>"O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens</p> <p>"P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée</p> </div> <div style="width: 45%;"> <p>"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention</p> <p>"X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément</p> <p>"Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier</p> <p>"&" document qui fait partie de la même famille de brevets</p> </div> </div>		
Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée <div style="text-align: center; font-weight: bold;">30 Mai 1996</div>		Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale <div style="text-align: center; font-weight: bold;">02.07.96</div>
Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tél. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+ 31-70) 340-3016		Fonctionnaire autorisé <div style="text-align: center; font-weight: bold;">Leroy, A</div>

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

De le Internationale No
PCT/FR 96/00359

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Categorie	Identification des documents cites, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
Y	US,A,4 391 943 (H.A. SCHEETZ) 5 Juillet 1983 voir le document en entier ---	1
Y	LU,A,46 741 (MONSANTO) 11 Février 1965 voir le document en entier -----	1



RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs à : membres de familles de brevets

De le Internationale No

PCT/FR 96/00359

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US-A-4839405	13-06-89	AUCUN	
EP-A-0610155	10-08-94	CA-A- 2114751 JP-A- 6256650	05-08-94 13-09-94
EP-A-0052944	02-06-82	CA-A- 1171574 JP-C- 1316273 JP-A- 57115454 JP-B- 60043379 US-A- 4391936	24-07-84 15-05-86 17-07-82 27-09-85 05-07-83
US-A-2868757	13-01-59	AUCUN	
US-A-4391943	05-07-83	AUCUN	
LU-A-46741	11-02-65	BE-A- 651716 CH-A- 430037 DE-B- 1292307 FR-A- 1405662 GB-A- 1016466 NL-A- 6409043 US-A- 3324072	12-02-65 17-11-65 15-02-65 06-06-67